# 日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

08. 7. 2004

REC'D 02 SEP 2004

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application:

2003年 7月18日

出 願 番 号 Application Number:

人

特願2003-198962

[ST. 10/C]:

[JP2003-198962]

出 願
Applicant(s):

東レ株式会社

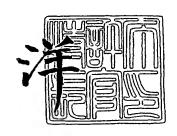
PRIORITY DOCUMENT SUBMITTED OR TRANSMITTED IN

COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2004年

1) 11

8月19日



特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office 【書類名】 特許願

【整理番号】 20X05650-A

【提出日】 平成15年 7月18日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 D06N 3/00

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事

業場内

【氏名】 堀口 智之

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事

業場内

【氏名】 横井 京子

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事

業場内

【氏名】 梶原 健太郎

【特許出願人】

【識別番号】 000003159

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

【氏名又は名称】 東レ株式会社

【代表者】 榊原 定征

【電話番号】 077-533-8172

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005186

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】
 明細書 1

 【物件名】
 要約書 1

【プルーフの要否】 要

## 【書類名】明細書

【発明の名称】 極細短繊維不織布および皮革様シート状物ならびにそれらの製造方法

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】単繊維繊度0.0001~0.5 デシテックス、繊維長が10cm以下の短繊維を含み、目付が100~500g/m²、繊維見掛け密度が0.28~0.7 g/c m³、引張強力が75N/c m以上、引き裂き強力が3~50Nであることを特徴とする極細短繊維不織布。

【請求項2】10%モジュラスが7N/cm以上であることを特徴とする請求項1に記載の極細短繊維不織布。

【請求項3】該極細短繊維がポリエステル系繊維および/又はポリアミド系繊維からなることを特徴とする請求項1又は2に記載の極細短繊維不織布。

【請求項4】0.0001~0.5デシテックスの極細繊維が発生可能な1~10デシテックスの複合短繊維を用いてニードルパンチ法により複合短繊維不織布を製造し、ついで少なくとも10MPa以上の圧力で高速流体流処理を行うことを特徴とする極細短繊維不織布の製造方法。

【請求項5】該ニードルパンチ法により複合短繊維不織布の繊維見掛け密度を0.12~0.3g/cm<sup>3</sup>とすることを特徴とする請求項4に記載の極細短繊維不織布の製造方法。

【請求項6】該ニードルパンチを行った後、該高速流体流処理を行う前および/ 又は高速流体流処理と同時に極細化処理を行うことを特徴とする請求項4又は5 に記載の極細短繊維不織布の製造方法。

【請求項7】該高速流体流処理を行う前に、厚み方向に垂直に2枚以上にスプリット処理を行うことを特徴とする請求項4~6のいずれかに記載の極細短繊維不織布の製造方法。

【請求項8】該高速流体流処理を施した後に、厚みを0.1~0.8倍に圧縮処理することを特徴とする請求項4~7のいずれかに記載の極細短繊維不織布の製造方法。

【請求項9】繊維繊度0.0001~0.5デシテックス、繊維長10cm以下

、目付が $100\sim500$  g/m<sup>2</sup>、繊維見掛け密度が $0.28\sim0.7$  g/c m<sup>3</sup> である染色されてなる極細短繊維不織布を含み、かつ引張強力が80 N/c m以上、引き裂き強力が $3\sim50$  Nであることを特徴とする皮革様シート状物。

【請求項10】マーチンデール法における摩耗試験において、20000回摩耗 した時の摩耗減量20mg以下であり、かつ毛玉の数が5個以下であることを特 徴とする請求項9に記載の皮革様シート状物。

【請求項11】該極細短繊維がポリエステルおよび/又はポリアミドである請求項9又は10に記載の皮革様シート状物。

【請求項12】請求項1~3のいずれかに記載の極細短繊維不織布を染色することを特徴とする皮革様シート状物の製造方法。

【請求項13】該染色の後に厚みを0.1~0.8倍に圧縮処理することを特徴とする請求項12に記載の皮革様シート状物の製造方法。

【請求項14】該染色の後にサンドペーパーにより起毛処理を施すことを特徴とする請求項12又は13に記載の皮革様シート状物の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

[0001]

#### 【発明の属する技術分野】

本発明は、特に皮革様シート状物の基布に好適な極細短繊維不織布、およびその製造方法に関し、より詳細には皮革様シート状物におけるポリウレタン付与量を低減できる、強度物性に優れた極細短繊維不織布に関する。

[0002]

さらに、本発明は、靴、家具、衣料等に用いることができる充実感に優れた皮革用シート状物およびその製造方法に関する。より詳細には、主として繊維素材からなり、十分な風合い、物性を有する皮革様シート状物およびその製造方法に関する。

[0003]

#### 【従来の技術】

極細繊維と高分子弾性体からなる皮革様シート状物は、天然皮革にない優れた 特徴を有しており、種々の用途に広く使用されている。かかる皮革様シート状物 を製造するにあたっては、繊維シート状物にポリウレタン等の高分子弾性体溶液を含浸せしめた後、その繊維シート状物を水または有機溶剤水溶液中に浸漬して高分子弾性体を湿式凝固せしめる方法が一般的に採用されている。

#### [0004]

しかし強度、寸法安定性等を得るために多量のポリウレタンが使用されていることから、ポリウレタンの原料コストや製造プロセスの煩雑化等によって、皮革様シート状物は高価なものになっている。また高分子弾性体が多くなるとゴムライクな風合いになりやすく、天然皮革に似た充実感が得られないばかりか、リサイクルもしにくくなる。さらには、かかるポリウレタンを含浸するために、N,N,ージメチルホルムアミド等の水混和性有機溶剤が一般に用いられているが、これらの有機溶剤は一般に作業環境の点から好ましくない。従って、ポリウレタン等の高分子弾性体を低減させた、若しくは実質的に含まない皮革様シート状物が望まれている。

#### [0005]

そこで、これらの課題を解決するためには、不織布自体の強度を向上させる事が有効な手段となる。不織布自体の強度を向上させる手段としては、これまでにも幾つか検討されてきた。例えばセルロース等の自己接着性繊維を用いて自己接着繊維束を形成し、ついでニードルパンチなどの手段でシート化した後、高速の流体流をそのシートに噴射させることにより、繊維束同士、繊維束と単繊維および単繊維同士を交絡させ、繊維束と単繊維からなる皮革様シート状物用の不織布が開示されている(例えば、特許文献1)。しかし、かかる方法で繊維束を接着すると、染色した場合には色むらが発生したり、表面品位や風合いが低下したりするなどの問題がある。また、高速流体流によって自己接着している極細繊維の相当部分を剥がして絡合させるため、処理ムラによって剥がれ具合にムラが生じ、その制御が困難であるといった問題もある。

#### [0006]

一方、ニードルパンチを行った後、高速流体流処理を行う方法によって、絡合を向上させる方法が種々提案されている(例えば、特許文献2、3)。この方法は高速流体流処理の交絡効率を高める手段として有用である。しかし、本発明者

らの知見によると、単にニードルパンチと高速流体流処理を組み合わせても、ポリウレタンの付与量を低下させることができる程の不織布強度を得ることが困難であることが判った。

[0007]

また、上記とは別手段で、低モジュラスのポリエステル繊維と熱収縮率性のポリエステル繊維を用いてニードルパンチを行い、ついで加熱処理および熱プレス処理を行うことで、ポリウレタンの含浸なしでも十分な性能を有する皮革様シート状物用基材が得られることが開示されている(例えば、特許文献4)。しかし、本発明者らの知見によると、このようにして得られた不織布を、例えば液流染色機などで染色した場合、揉み作用等によってやぶれが多発することが判った。

[0008]

【特許文献1】特開昭52-12902号公報

[0009]

【特許文献2】特公平1-18178号公報

[0010]

【特許文献3】特開平5-78986号公報

[0011]

【特許文献4】特公平7-62301号公報

[0012]

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、特に皮革様シート状物用基材として有用な、十分な強力を有する極細短繊維不織布、およびその製造方法を提供することである。またさらには、ポリウレタン等の高分子弾性体を実質的に含まないでも、十分な品位、風合い、物性を有することができる皮革様シート状物およびその製造方法を提供するものである。

[0013]

【課題を解決するための手段】

本発明は、上記課題を解決するため、以下の構成を有する。すなわち本発明の 極細短繊維不織布は、単繊維繊度0.0001~0.5 デシテックス、繊維長が 10cm以下の短繊維を含み、目付が $100\sim500$  g $/m^2$ 、繊維見掛け密度が $0.28\sim0.7$  g $/cm^3$ 、引張強力が75 N/cm以上、引き裂き強力が $3\sim50$  Nであることを特徴とするものである。

## [0014]

また本発明の極細短繊維不織布の製造方法は、0.0001~0.5デシテックスの極細繊維が発生可能な1~10デシテックスの複合短繊維を用いてニードルパンチ法により複合短繊維不織布を製造し、ついで少なくとも10MPa以上の圧力で高速流体流処理を行うことを特徴とするものである。

#### [0015]

さらに、本発明の皮革様シート状物は、繊維繊度  $0.0001\sim0.5$  デシテックス、繊維長 10 c m以下、目付が  $100\sim500$  g / m $^2$ 、繊維見掛け密度が  $0.28\sim0.7$  g / c m $^3$ である染色されてなる極細短繊維不織布を含み、かつ引張強力が 80 N / c m以上、引き裂き強力が  $3\sim50$  N であることを特徴とするものである。

## [0016]

そして、本発明の皮革様シート状物の製造方法は、単繊維繊度0.0001~0.5デシテックス、繊維長が10cm以下の短繊維を含み、目付が100~500g/m²、繊維見掛け密度が0.28~0.7g/cm³、引張強力が75N/cm以上、引き裂き強力が3~50Nである極細短繊維不織布を染色することを特徴とするものである。

#### [0017]

#### 【発明の実施の形態】

本発明の極細短繊維不織布は、単繊維繊度が 0.0001~0.5 デシテックスであるものを含んでなるものである。単繊維繊度は、好ましくは 0.001~0.3 デシテックス、より好ましくは 0.005~0.15 デシテックスである。0.0001 デシテックス未満であると、強度が低下するため好ましくない。また 0.5 デシテックスを越えると、風合いが堅くなり、また、絡合が不十分になって表面品位が低下する等の問題も発生するため好ましくない。また、本発明の効果を損なわない範囲で、上記の範囲を越える繊度の繊維が含まれていても良

6,10

## [0018]

単繊維繊度が上述の範囲にある、いわゆる極細繊維の製造方法は特に限定されず、例えば直接極細繊維を紡糸する方法、海島型複合繊維を紡糸してから海成分を除去する方法、分割型複合繊維を紡糸してから分割して極細化する方法等の手段で製造することができる。これらの中で、本発明においては極細繊維を容易に安定して得ることが出来る点で、海島型複合繊維または分割型複合繊維によって製造することが好ましく、さらには皮革様シート状物とした場合、同種の染料で染色できる同種ポリマーからなる極細繊維を容易に得ることが出来る点で、海島型複合繊維によって製造することがより好ましい。

## [0019]

海島型複合繊維を得る方法としては、特に限定されず、例えば(1)2成分以上のポリマーをチップ状態でプレンドして紡糸する方法、(2)予め2成分以上のポリマーを混練してチップ化した後、紡糸する方法、(3)溶融状態の2成分以上のポリマーを紡糸機のパック内で静止混練器等で混合する方法、(4)特公昭44ー18369号公報、特開昭54-116417号公報等の口金を用いて製造する方法、等が挙げられる。本発明においてはいずれの方法でも良好に製造することが出来るが、ポリマーの選択が容易である点で上記(4)の方法が好ましく採用される。

## [0020]

かかる (4) の方法において、複合繊維および海成分を除去して得られる島繊維 の断面形状は特に限定されず、例えば丸、多角、Y、H、X、W、C、 $\pi$  型等が 挙げられる。また用いるポリマー種の数も特に限定されるものではないが、紡糸 安定性や染色性を考慮すると  $2\sim3$  成分であることが好ましく、特に海 1 成分、島 1 成分の 2 成分で構成されることが好ましい。またこのときの成分比は、島繊維の複合繊維に対する重量比で 0.  $3\sim0$ . 9 9 であることが好ましく、0.  $4\sim0$ . 9 7 がより好ましく、0.  $5\sim0$ . 8 がさらに好ましい。0. 3 未満であると、海成分の除去率が多くなるためコスト的に好ましくない。また 0. 9 9 を越えると、島成分同士の合流が生じやすくなり、紡糸安定性の点で好ましくない

#### [0021]

また用いるポリマーは特に限定されるものではなく、例えば島成分としてポリエステル、ポリアミド、ポリプロピレン、ポリエチレン等適宜用途に応じて使用することができるが、染色性や強度の点で、ポリエステル、ポリアミドであることが好ましい。

#### [0022]

本発明に用いることのできるポリエステルとしては、ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体及びジオールまたはそのエステル形成性誘導体から合成されるポリマーであって、複合繊維として用いることが可能なものであれば特に限定されるものではない。具体的には、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート、ポリテトラメチレンテレフタレート、ポリシクロヘキシレンジメチレンテレフタレート、ポリエチレンー2,6ーナフタレンジカルボキシレート、ポリエチレンー1,2ービス(2ークロロフェノキシ)エタンー4,4'ージカルボキシレート等が挙げられる。本発明は、中でも最も汎用的に用いられているポリエチレンテレフタレートまたは主としてエチレンテレフタレート単位を含むポリエステル共重合体が好適に使用される。

#### [0023]

本発明に用いることのできるポリアミドとしては、たとえばナイロン6、ナイロン666、ナイロン610、ナイロン12、等のアミド結合を有するポリマーを挙げることができる。

## [0024]

複合繊維の海成分として用いるポリマーは、島成分を構成するポリマーとは異なる溶解性、分解性等の化学的性質を有するものであれば特に限定されるものではない。島成分を構成するポリマーの選択にもよるが、例えばポリエチレンやポリスチレン等のポリオレフィン、5ーナトリウムスルホイソフタル酸、ポリエチレングリコール、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ビスフェノールA化合物、イソフタル酸、アジピン酸、ドデカジオン酸、シクロヘキシルカルボン酸等を共重合したポリエステル等を用いることができる。紡糸安定性の点ではポリ

スチレンが好ましいが、有機溶剤を使用せずに容易に除去できる点でスルホン基を有する共重合ポリエステルが好ましい。かかる共重合比率としては、処理速度、安定性の点から5モル%以上、重合や紡糸、延伸のしやすさから20モル%以下であることが好ましい。本発明において好ましい組み合わせとしては、島成分にポリエステルまたはポリアミド、あるいはその両者を用い、海成分にポリスチレン又はスルホン基を有する共重合ポリエステルである。

## [0025]

これらのポリマーには、隠蔽性を向上させるためにポリマー中に酸化チタン粒子等の無機粒子を添加してもよいし、その他、潤滑剤、顔料、熱安定剤、紫外線吸収剤、導電剤、蓄熱材、抗菌剤等、種々目的に応じて添加することもできる。

## [0026]

また海島型複合繊維を得る方法については、特に限定されず、例えば上記(4) の方法に示した口金を用いて未延伸糸を引き取った後、湿熱または乾熱、あるい はその両者によって1~3段延伸することによって得ることが出来る。

## [0027]

本発明における不織布の種類としては、品位や風合いが優れる点で短繊維不織布であることが必要である。そのため、上述の繊維は適当な長さにカットする必要があり、生産性や得られるものの風合いを考慮して10cm以下とする。好ましくは7cm以下である。10cmを越える繊維長のものも、本発明の効果を損なわない限り含まれていても良い。また下限は特に限定されずに不織布の製造方法によって適宜設定できるが、0.1cm未満であると脱落が多くなり、強度や耐摩耗性等の特性が低下する傾向があるため、0.1cm以上とすることが好ましい。なお、本発明の極細短繊維不織布は、これから得られる皮革様シート状物における強度等の物性、品位等を考慮すると、各短繊維の繊維長が均一でない方が好ましい。すなわち0.1~10cmの繊維長の範囲内のおいて、短い繊維と長い繊維が混在することが好ましい。例えば0.1~1cm、好ましくは0.1~0.5cmの短い繊維と、1~10cm、好ましくは2~7cmの長い繊維が混在する不織布を例示することができる。このような不織布においては、例えば短い繊維長の繊維が表面品位の向上や緻密化等のために寄与し、長い繊維長の繊



## [0028]

このように繊維長の異なる繊維を混合させる方法は特に限定されず、島繊維長が異なる複合繊維を使用する方法、種々の繊維長を有する短繊維を混合する方法、不織布としてから繊維長に変化を与える方法、等が挙げられる。本発明においては、特に容易に繊維長が混合された不織布を得ることができる点、後述する2種の絡合手段に適した繊維長をそれぞれの段階で発生させることが出来るという点で、不織布としてから繊維長に変化を与える方法が好ましく採用される。例えば、不織布の厚み方向に対して垂直に2枚以上にスプリットする方法(スプリット処理)によって、スプリット処理前には単一繊維長であっても、スプリット処理後には種々の繊維長からなる不織布を容易に製造することができる。ここでいうスプリット処理とは、一般の天然皮革の処理方法のおける分割工程に類似した処理であり、例えば室田製作所(株)の漉割機等によって行うものである。

## [0029]

本発明の極細短繊維不織布を製造する方法として好ましく採用されるのは、ニードルパンチ法と高速流体流処理を組み合わる方法であるが、ニードルパンチを行う時点では繊維長が1~10cm、好ましくは3~7cmの繊維長である不織布とし、ついで厚み方向に垂直に2枚以上にスプリット処理することで、短い繊維を発生させ、高速流体流処理を行うことで、物性に優れ、緻密な表面感を有する極細短繊維不織布を容易に得ることができる。

#### [0030]

短繊維を不織布化する方法としては、ウェブをカードやクロスラッパー、ランダムウエバーを用いて得る乾式法や、抄紙法等による湿式法を採用することができるが、本発明では、ニードルパンチ法と高速流体流処理の2種の絡合方法を容易に組み合わせることができる乾式法が好ましい。絡合処理の際に、適度な伸び又は伸び止まりを付与するため、または得られる不織布の強度等の物性を向上させるために他の織物、編物、不織布と一体化させることもできる。

## [0031]

次に、本発明の極細短繊維不織布は、目付が100~500g/m<sup>2</sup>である。

目付は、 $120\sim450$  g/m²であることが好ましく、 $140\sim350$  g/m²であることがより好ましい。100 g/m²未満であると、不織布構造体のみでは物性が低下し、織物および/又は編み物を積層している場合は、表面に織物および/又は編み物の外観が見えやすくなり、品位が低下するため好ましくない。また500 g/m²を越える場合は、耐摩耗性が低下する傾向があるため好ましくない。また、繊維見掛け密度が $0.28\sim0.7$  g/c m³である。繊維見掛け密度は、 $0.3\sim0.6$  g/c m³であることが好ましく、 $0.33\sim0.5$  g/c m³であることがさらに好ましい。0.28 g/c m³未満であると、染色を行った場合に破れやももけ等が発生したり、十分な強度や耐摩耗性を得ることが困難になる。0.7 g/c m³を越えると、ペーパーライクな風合いとなり、好ましくない。

#### [0032]

なお、繊維見掛け密度は、JIS L1096 8.4.2 (1999) によって目付を測定し、ついでその厚みを測定して、それから得られる繊維見掛け密度の平均値をもって繊維見掛け密度とした。なお、厚みの測定には、ダイヤルシックネスゲージ ((株) 尾崎製作所製、商品名 "ピーコック H") を用い、サンプルを10点測定して、その平均値を用いた。本発明における繊維見掛け密度とは、繊維素材の見掛け密度を言う。従って、例えば繊維素材以外の樹脂が含浸されている不織布構造体の場合は、その樹脂を除いた繊維素材の見掛け密度を示す

# [0033]

また、本発明の極細短繊維不織布は、タテおよびヨコ方向のいずれの引張強力も75N/cm以上である。タテおよびヨコ方向のいずれの引張強力も100N/cm以上であることが好ましい。タテまたはヨコ方向いずれかの引張強力が75N/cm未満であると、多量のポリウレタンを付与しない限り、十分な強度を有する皮革様シート状物を得ることが困難になる。また上限は特に限定されるものではないが、通常200N/cm以下となる。なお、引張強力はJIS L1096 8.12.1 (1999)により、幅5cm、長さ20cmのサンプルを採取し、つかみ間隔10cmで定速伸長型引張試験器にて、引張速度10c

m/分にて伸長させて求めた。得られた値から幅1cm当たりの荷重を引張強力 (単位; N/cm) とした。これらの強度を得るためには、用いる繊維の強度が 2cN/デシテックス以上であることが好ましい。

## [0034]

さらに、本発明の極細短繊維不織布は、タテおよびヨコ方向のいずれの引き裂き強力も3~50Nである。タテおよびヨコ方向のいずれの引き裂き強力も5~30Nであることが好ましい。タテまたはヨコ方向いずれかの引き裂き強力が3N未満であると、工程通過性が低下し、安定した生産が困難になる。逆に、タテまたはヨコ方向いずれかの引き裂き強力が50Nを越えると、一般に柔軟化しすぎる傾向があり、風合いとのバランスが取りにくくなるため好ましくない。なお、引き裂き強力はJIS L 1096 8.15.1 (1999) D法(ペンジュラム法) に基づいて測定した。

## [0035]

これらの引き裂き強力を得るためには、繊維見掛け密度を適正な範囲に調整することで達成でき、一般に高密度化すると強力は低下する傾向がある。

# [0036]

本発明の極細短繊維不織布は、シートの変形を防ぐために10%モジュラスが7N/cm以上であることが好ましく、10N/cmであることがより好ましい。なお、上限は特に限定されないが、50N/cmを越えると、風合いが硬化し、作業性が低下するので好ましくない。上述の製造方法で製造する場合は、ニードルパンチ処理や高速流体流処理を十分に行うことで、10%モジュラスの値を向上させることができる。また織物および/又は編み物等を積層させることによっても増加させることができる。

## [0037]

また、これらの値は、当然染色処理や揉み処理を施すことによって低下するが、これらの処理を行う前の極細短繊維不織布の段階で、本発明の範囲にあることで、より良好な工程通過性と、良好な品位の皮革様シート状物を得ることが容易に可能となる。

#### [0038]

なお、10%モジュラスは、引張強力の測定方法と同様にして行い、10%伸 長時の強力をその値とした。

## [0039]

このようにして得られる本発明の極細短繊維不織布は、繊維素材のみからなる場合であっても強固な絡合によって、例えば液流染色機のような強い揉み作用においても破れ等が発生しにくいため、通常の染色工程で加工することが可能である。従って本発明の極細繊維不織布は好適には皮革様シート状物用基布として使用することができる。例えば本発明の極細単繊維不織布を用いれば、ポリウレタン等の高分子弾性体を従来より少量使用することで、充実感が向上した皮革様シート状物を得ることが可能となる。例えば、好適には繊維素材に対し、10重量%以下の高分子弾性体を付与することで、充実感のある皮革様シート状物を製造することが可能となる。また、さらには、実質的に高分子弾性体を含まない構造であっても、充実感のある良好な風合い、物性、品位の皮革様シート状物を製造することが可能である。従って、目的の風合いや物性等に応じて、適宜高分子弾性体を付与することができる。

# [0040]

また、本発明の極細単繊維不織布は、高い物性と緻密な構造を有していることから、皮革様シート状物以外にも研磨布、フィルター、ワイパー、断熱材、吸音材等に適用することができる。

# [0041]

次に、本発明の極細短繊維不織布を製造する方法の一例について説明する。

# [0042]

本発明の極細短繊維不織布を得るのに好ましい方法は、極細繊維が発生可能な 1~10 デシテックスの複合繊維を用いてニードルパンチ法により複合短繊維不 織布を製造し、ついで少なくとも10 MP a 以上の圧力で高速流体流処理、例えば水流によるウォータージェットパンチ処理を行うことである。このニードルパンチ法と高速流体流処理を組み合わせることで、高度に絡合を行うことができる

# [0043]

かかる複合短繊維不織布は、ニードルパンチ処理によって、好ましくは繊維見掛け密度が $0.12\sim0.3$  g/c m³、より好ましくは $0.15\sim0.25$  g/c m³とすることが好ましい。0.12 g/c m³未満であると、絡合が不十分であり、目的の物性が得られにくくなる。また上限は特に規定されないが、0.3 g/c m³を越えると、ニードル針の折れや、針穴が残留するなどの問題が生じるため、好ましくない。

#### [0044]

また、ニードルパンチを行う際には、複合繊維の単繊維繊度が1~10デシテックスであることが好ましく、2~8デシテックスがより好ましく、2~6デシテックスがさらに好ましい。単繊維繊度が1デシテックス未満である場合や10デシテックスを越える場合は、ニードルパンチによる絡合が不十分となり、良好な物性の極細単繊維不織布を得ることが困難になる。

#### [0 0 4 5]

このようにして得られた複合短繊維不織布は、乾熱または湿熱、あるいはその 両者によって収縮させ、さらに高密度化することが好ましい。

#### [0046]

次いで、極細化処理をした後または極細化処理と同時に、あるいは極細化処理 と同時かつその後に、高速流体流処理を行って、極細繊維同士の絡合を行うこと が好ましい。高速流体流処理を極細化処理と兼ねる事は可能であるが、少なくと も極細化処理が大部分終了した後にも高速流体流処理を行うことが、より極細繊 維同士の絡合を進める上で好ましく、さらに、極細化処理を行った後に高速流体 流処理を行うことが好ましい。

## [0047]

極細化処理の方法としては、特に限定されるものではないが、例えば機械的方法、化学的方法が挙げられる。機械的方法とは、物理的な刺激を付与することによって分割する方法であり、例えば上記のニードルパンチ法やウォータージェットパンチ法等の衝撃を与える方法の他に、ローラー間で加圧する方法、超音波処理を行う方法等が挙げられる。また化学的方法とは、例えば、複合繊維を構成する少なくとも1成分に対し、薬剤によって膨潤、分解、溶解等の変化を与える方

法が挙げられる。特にアルカリ易分解性海成分を用いて成る極細繊維発生型繊維で複合短繊維不織布を作製し、中性~アルカリ性の水溶液で処理して極細化する方法は、溶剤を使用しないことから、本発明の好ましい態様の一つである。ここでいう中性~アルカリ性の水溶液とは、pH6~14を示す水溶液であり、使用する薬剤等は特に限定されるものではない。例えば有機または無機塩類を含む水溶液で上記範囲のpHを示すものであれば良く、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム等のアルカリ金属塩、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム等のアルカリ土類金属塩等が挙げられる。また、必要によりトリエタノールアミン、ジエタノールアミン、モノエタノールアミン等のアミンや減量促進剤、キャリアー等を併用することもできる。中でも水酸化ナトリウムが価格や取り扱いの容易さ等の点で好ましい。さらにシートに上述の中性~アルカリ性の水溶液処理を施した後、必要に応じて中和、洗浄して残留する薬剤や分解物等を除去してから乾燥を施すことが好ましい。

## [0048]

これらの極細化処理と高速流体流処理を同時に行う方法としては、例えば水可 溶性の海成分からなる複合繊維を用い、ウォータージェットパンチによって除去 と絡合を行う方法、アルカリ易分解性海成分からなる複合繊維を用い、アルカリ 処理液を通して分解処理した後に、ウォータージェットパンチによって最終除去 および絡合処理を行う方法、等が挙げられる。

## [0049]

高速流体流処理としては、作業環境の点で水流を使用するウォータージェットパンチ処理を行うことが好ましい。この時、水は柱状流の状態で行うことが好ましい。柱状流を得るには、通常、直径0.06~1.0mmのノズルから圧力1~60MPaで噴出させることで得られる。かかる処理は、効率的な絡合性と良好な表面品位を得るために、ノズルの直径は0.06~0.15mm、間隔は5mm以下であることが好ましい。また、厚さ方向に均一な交絡を達成する目的、および/又は不織布表面の平滑性を向上させる目的で、好ましくは多数回繰り返して処理する。また、その水流圧力は処理する不織布の目付によって適宜選択し、高目付のもの程高圧力とすることが好ましい。さらに、絡合性を向上させる目

的で、少なくとも1回は10MPa以上の圧力で処理することが好ましく、15MPa以上がより好ましい。また上限は特に限定されないが、圧力が上昇する程コストが高くなり、また低目付であると不織布が不均一となったり、繊維の切断により毛羽が発生する場合もあるため、好ましくは40MPa以下であり、より好ましくは30MPa以下である。こうすることによって、極細繊維同士が高度に絡合した極細短繊維不織布を得ることができる。なお、ウォータージェットパンチ処理を行う前に、水浸積処理を行ってもよい。さらに表面の品位を向上させるために、ノズルヘッドと不織布を相対的に移動させたり、交絡後に不織布とノズルの間に金網等を挿入して散水処理する等の方法を行うこともできる。また、前述したように、高速流体流処理を行う前には、厚み方向に対して垂直に2枚以上にスプリット処理を行うことが好ましい。

## [0050]

また、高速流体流処理を行った後、さらにカレンダーによって100~250 ℃の温度で厚みを0.1~0.8倍に圧縮すると、さらに繊維見掛け密度を増加 させることができ、また本発明の極細短繊維不織布を皮革様シート状物とした場 合に、耐摩耗性が向上したり、緻密な風合いが得られる点で好ましい。0.1倍 未満に圧縮すると風合いが堅すぎて好ましくない。また0.8倍を越えても良い が、圧縮の効果が少なくなり、例えば染色処理等を行うことにより厚みが回復す る。さらに、100℃未満で処理しても、圧縮の効果が少なくなり、その後の工 程で回復する傾向がある。また250℃を越える温度で処理すると、融着等によ って風合いが硬化する傾向があるため、好ましくない。なお、高速流体流処理の 前に圧縮すると、高速流体流処理による絡合が進みにくくなるため、好ましくな い。

# [0051]

本発明は、ニードルパンチによる絡合のしやすい繊維と高速流体流処理による絡合のしやすい繊維の相違に着目し、特に上記のようなプロセスで製造することで、容易に本発明の優れた極細短繊維不織布が得られることを見出したものである。すなわち、1~10デシテックスの繊維が太い状態ではニードルパンチによる絡合が優れ、0.0001~0.5デシテックスの極細領域では高速流体流処

理による絡合が優れる傾向があることを利用したものである。これらの繊維繊度と絡合方法を組み合わせるために、繊度1~10デシテックスの極細繊維発生型複合繊維を用いてニードルパンチにより十分に絡合させ、ついで0.001~0.5 デシテックスの極細繊維を得る極細化処理をした後、または極細化処理と同時に、あるいは極細化処理と同時およびその後に、高速流体流処理を行うことが好ましい。

#### [0052]

次に、本発明の皮革様シート状物について説明する。

## [0053]

本発明の皮革様シート状物は、単繊維繊度が0.0001~0.5デシテックスである。好ましくは0.001~0.3デシテックス、より好ましくは0.005~0.15デシテックスである。0.0001デシテックス未満であると、強度が低下するため好ましくない。また0.5デシテックスを越えると、風合いが堅くなり、また、表面品位が低下する等の問題も発生するため好ましくない。また、本発明の効果を損なわない範囲で、上記の範囲を越える繊度の繊維が含まれていてもよい。

# [0054]

また品位や風合いが優れる点で、本発明の皮革様シート状物は短繊維不織布からなり、繊維長が10cm以下である。繊維長は7cm以下であることが好ましい。10cmを越える繊維長のものも、本発明の効果を損なわない限り含まれていても良い。また下限は特に限定されず、不織布の製造方法によって適宜設定できるが、0.1cm未満であると脱落が多くなり、また強度や摩耗等の特性が低下する傾向があるため、好ましくない。また、強度等の物性、品位等を考慮した場合、繊維長が均一でない方が好ましい。すなわち0.1~10cmの繊維長の範囲内のおいて、短い繊維と長い繊維が混在することが好ましい。例えば0.1~1cm、好ましくは0.1~0.5cmの短い繊維と、1~10cm、好ましくは2~7cmの長い繊維が混在する不織布を例示することができる。ここで例えば短い繊維は表面品位の向上や緻密化等のために、また長い繊維は高い物性を得るため等の役割がある。

## [0055]

本発明の皮革様シート状物の繊維見掛け密度は、 $0.28\sim0.7\,\mathrm{g/c\,m^3}$ である。繊維見掛け密度は $0.3\sim0.6\,\mathrm{g/c\,m^3}$ であることが好ましく、 $0.33\sim0.6\,\mathrm{g/c\,m^3}$ であることがより好ましい。 $0.28\,\mathrm{g/c\,m^3}$ 未満であると、特に耐摩耗性が低下するため好ましくない。また $0.7\,\mathrm{g/c\,m^3}$ を越えると風合いが堅くなり好ましくない。

## [0056]

本発明の皮革様シート状物は、タテおよびヨコ方向のいずれの引張強力も80 N/c m以上である。タテおよびヨコ方向のいずれの引張強力も100 N/c m以上であることが好ましい。80 N/c m未満であると、特に実質的に高分子弾性体を含まない皮革様シート状物においては、やぶれ等の問題が発生する可能性があるため好ましくない。また上限は特に限定されるものではないが、通常250 N/c m以下となる。

## [0057]

また、本発明の皮革様シート状物は、タテおよびヨコ方向のいずれの引き裂き 強力も3~50N以上である。タテおよびヨコ方向のいずれの引き裂き強力も5 ~30Nであることが好ましく、10~25Nであることがさらに好ましい。3 N未満であると、破れやすくなる他、工程通過性も低下し、安定した生産が困難 になる。また50Nを越えると、一般に柔軟化しすぎる傾向があり、風合いとの バランスが取りにくくなるため好ましくない。

# [0058]

これらの引き裂き強力を得るためには、繊維見掛け密度を適正な範囲に調整することで達成でき、一般に高密度化すると強力は低下する傾向がある。また揉み加工等によって柔軟化することで向上させることもできる。

# [0059]

本発明の皮革様シート状物は、JIS L 1096 (1999) 8.17. 5 E法 (マーチンデール法) 家具用荷重 (12kPa) に準じて測定される耐摩耗試験において、20000回の回数を摩耗した後の試験布の摩耗減量が20mg以下、好ましくは15mg以下、より好ましくは10mg以下であり、かつ

毛玉が5個以下存在することが好ましく、3個以下であることがより好ましく、1個以下であることがさらに好ましい。摩耗減量が20mgを越える場合、実使用において毛羽が服等に付着する傾向があるため好ましくない。一方下限は特に限定されず、本発明の皮革様シートであればほとんど摩耗減量がないものも得ることが出来る。また発生する毛玉については、5個を越えると、使用した時の外観変化によって品位が低下するため好ましくない。

#### [0060].

このような耐摩耗性を得るためには、特に繊維見掛け密度が重要であり、高密度化する程良好になる。また柔軟剤等を多量に使用すると低下する傾向が見られる。従って風合いとのバランスをとりながら、これらの条件を設定する必要がある。

#### [0061]

. 本発明の皮革様シート状物の製造方法は特に限定されるものではないが、目的とする物性が容易に得られる点で、前述した本発明の極細繊維不織布から製造することが好ましい。本発明の極細繊維不織布を用いることによって、本発明の皮革様シート状物の種々の特徴を満足することが可能である。

## [0062]

本発明の極細短繊維不織布を用いて皮革様シート状物を製造する場合において、ウレタン等の高分子弾性体を付与するときは、極細単繊維不織布を製造した後、高分子弾性体を含浸する。かかる高分子弾性体としては、適宜目的とする風合い、物性、品位が得られるものを種々選択して使用することができ、例えばポリウレタン、アクリル、スチレンープタジエン等が挙げられる。この中で柔軟性、強度、品位等の点でポリウレタンを用いることが好ましい。ポリウレタンの製造方法としては、特に限定されるものではなく、従来から知られている方法、すなわち、ポリマーポリオール、ジイソシアネート、鎖伸張剤を適宜反応させて製造することができる。また、溶剤系であっても水分散系であっても良いが、作業環境の点で水分散系の方が好ましい。

# [0063]

しかしながら、本発明の極細繊維不織布の特徴がより明確であり、本発明の皮

革様シート状物が従来と比較してより優れる点で、実質的に高分子弾性体を含まず、主として繊維素材のみからなることが好ましい。

#### [0064]

この極細短繊維不織布を染色する。染色する方法は特に限定されるものではなく、用いる染色機としても、液流染色機の他、サーモゾル染色機、高圧ジッガー 染色機等いずれでもよいが、得られる皮革様シート状物の風合いが優れる点で液 流染色機を用いて染色することが好ましい。

## [0065]

また、主として繊維素材のみからなる皮革様シート状物において、半銀面調の表面を得るためには、染色した後、0.1~0.8倍に圧縮する方法を採用することができる。これにより、表面が半銀面調になり、また耐摩耗性を向上させることもできる。

## [0066]

また、スエード調やヌバック調の皮革様シート状物を得る場合は、サンドペーパーやブラシ等による起毛処理を行うことが好ましい。かかる起毛処理は染色の前または後、あるいは染色前および染色後に行うことができる。また上述の圧縮処理を行った後に起毛処理を行う方法は、耐摩耗性が向上するため好ましい。

## [0067]

このようにして、本発明により、実質的に高分子弾性体を含まず、主として繊維素材のみからなる不織布構造体であっても、皮革様シート状物として十分な物性と品位を得ることが可能となる。本発明の皮革様シート状物は、リサイクル性やイージーケア性に優れる特徴を有することから、衣料、家具、カーシート、雑貨、研磨布、ワイパー、フィルター等の用途は勿論のこと、その中でも特にカーシートや衣料に好ましく使用することができる。

# [0068]

## 【実施例】

以下実施例により本発明をさらに詳細に説明する。なお、実施例中の物性値は 以下に述べる方法で測定した。

# (1)目付、繊維見掛け密度

目付はJIS L 1096 8.4.2 (1999) の方法で測定した。また、厚みをダイヤルシックネスゲージ((株) 尾崎製作所製、商品名 "ピーコックH") により測定し、目付の値から計算によって繊維見掛け密度を求めた。

# (2) 引張強力、10%モジュラス

JIS L 1096 8.12.1 (1999) により、幅5cm、長さ20cmのサンプルを採取し、つかみ間隔10cmで定速伸長型引張試験器にて、引張速度10cm/分にて伸長させた。得られた値を幅1cm当たりに換算して引張強力とした。また10%伸長時の強力を10%モジュラスの値とした。

## (3) 引き裂き強力

JIS L 1096 8.15.1 (1999) D法 (ペンジュラム法) に 基づいて測定した。

# (4) マーチンデール摩耗試験

JIS L 1096 (1999) 8.17.5 E法 (マーチンデール法) 家具用荷重 (12kPa) に準じて測定される耐摩耗試験において、20000 回の回数を摩耗した後の試験布の重量減を評価すると共に外観から毛玉の数を数えた。

# [0069]

# 実施例1

海成分としてポリスチレン45部、島成分としてポリエチレンテレフタレート55部からなる複合繊度3デシテックス、36島、繊維長51mmの海島型複合短繊維を用い、カード、クロスラッパーを通してウェブを作製した。ついで1バープ型のニードルパンチにて1500本/cm²の打ち込み密度で処理し、繊維見掛け密度0.21g/cm³の複合短繊維不織布を得た。次に約95℃に加温した重合度500、ケン化度88%のポリビニルアルコール(PVA)12%の水溶液に固形分換算で不織布重量に対し25%の付着量になるように浸積し、PVAの含浸と同時に2分間収縮処理を行い、100℃にて乾燥して水分を除去した。得られたシートを約30℃のトリクレンでポリスチレンを完全に除去するまで処理し、単繊維繊度約0.04デシテックスの極細繊維を得た。ついで、室田製作所(株)製の標準型漉割機を用いて、厚み方向に対して垂直に2枚にスプリ

ット処理した後、0.1mmの孔径で、0.6mm間隔のノズルヘッドからなる ウォータージェットパンチにて、1m/分の処理速度で表裏ともに10MPaと 20MPaで処理し、PVAの除去とともに絡合を行った。

#### [0070]

このようにして得られた極細短繊維不織布はPVAが完全に脱落しており、緻密なシートであった。この物性を評価した結果を表1に示した。

#### [0071]

#### 実施例2

高速流体流処理を行う前にPVAを95℃の熱水でPVAが完全に除去するまで処理した以外は実施例1と同様に処理した。このようにして得られた極細短繊維不織布は実施例1と同様に緻密なシートであった。この物性を評価した結果を表1に示した。

### [0072]

#### 実施例3

海成分としてポリスチレン20部、島成分としてポリエステル80部からなる複合繊度5デシテックス、25島、繊維長51mmの海島型複合繊維(島成分の繊度が約0.16デシテックス)を用いた以外は実施例1と同様に処理して極細短繊維不織布を得た。この物性を評価した結果を表1に示した。

### [0073]

#### 実施例 4

島成分としてポリエステルの代わりにナイロン6を用いた以外は実施例1と同様にして、極細短繊維不織布を得た。このようにして得られた極細短繊維不織布の物性を評価した結果を表1に示した。

### [0074]

#### 実施例 5

ウェブの作製時に原綿供給量を半減し、スプリット処理を行わなかった以外は 実施例1同様に処理して極細単繊維不織布を得た。得られた極細繊維不織布の物 性を表1に示した。

## [0075]

#### 比較例1

海成分としてポリスチレン45部、島成分としてポリエステル55部からなる複合機度3デシテックス、36島、繊維長51mmの海島型複合繊維を用い、カード、クロスラッパーを通してウェブを作製した。ついで1バーブ型のニードルパンチにて1500本/cm²の打ち込み密度で処理し、繊維見掛け密度0.21g/cm³の複合短繊維不織布を得た。0.1mmの孔径で、0.6mm間隔のノズルヘッドからなるウォータージェットパンチにて、1m/分の処理速度で両面ともに10MPa、20MPaで処理し、絡合を行った。次に約95℃に加温したポリビニルアルコール(PVA)12%の水溶液に固形分換算で不織布重量に対し25%の付着量になるように浸積し、PVAの含浸と同時に2分収縮処理を行い、100℃にて乾燥して水分を除去した。得られたシートを約30℃のトリクレンでポリスチレンを完全に除去するまで処理し、単繊維繊度約0.04 デシテックスの極細繊維を得た。

## [0076]

このようにして得られた極細短繊維不織布の物性を評価した結果を表1に示した。

## [0077]

#### 比較例 2

実施例1のPVAを重合度500、鹸化度98%とし、150℃、5分乾燥熱処理した以外は実施例1と同様に処理した。高速流体流処理を行った後にはPVAが付着量に対し約90%残留していたため、さらに90℃の熱水にて抽出除去した。得られた極細短繊維不織布の物性を評価した結果を表1に示した。

## [0078]

#### 実施例 6

実施例1で得られた極細短繊維不織布を用い、エマルジョンポリウレタン(日 華化学(株)製 "エバファノールAPC-55")を固形分5%付与するように 含浸した後、150℃、10分で熱処理した。ついで液流染色機によってSum i k a r o n Blue S-BBL200 (住化ケムテックス (株) 製)を用 い20% o w f の濃度で、120℃、45分で染色した後、サンドペーパーによ

る起毛処理を行ってスエード調の皮革様シート状物を得た。得られたものの物性 は表2に示すように、ポリウレタンの量が少ないにも関わらず非常に強い物性が 得られた。

[0079]

#### 実施例7

実施例1で得られた極細短繊維不織布を用い、ついで液流染色機にて実施例6 と同様に染色した後、150℃、5m/分の処理速度で加熱したカレンダープレスによって、厚みを0.52倍に圧縮した。ついでサンドペーパーにて起毛処理して皮革様シート状物を得た。得られたものは、非常に充実感のある風合いであり、また物性も表2に示すように優れていた。

[080]

#### 比較例3

比較例1で得られた極細短繊維不織布を用い、エマルジョンポリウレタン(日 華化学 (株) 製 "エバファノールAPC-55")を固形分5%付与するように 含浸した後、150℃、10分で熱処理した。ついで液流染色機によって実施例 6と同様に染色を行ったところ、染色中に破れてしまい、皮革様シート状物を得ることが出来なかった。

[0081]

#### 比較例 4

比較例2で得られた極細短繊維不織布を用い、液流染色機によって実施例6と 同様に染色を行ったところ、染色中に破れてしまい、皮革様シート状物を得ることが出来なかった。

[0082]

#### 比較例 5

ポリマージオールとして、分子量2000のポリヘキサメチレンカーボネートジオールと、分子量2000のポリトリメチレングリコールの、50:50の混合物、ジイソシアネートとして4,4'ージフェニルメタンジアミンイソシアネート、鎖伸長剤としてエチレングリコールを用い、常法によりポリウレタンを得て固形分が12重量%になるようにDMFで希釈し、さらに添加剤としてベンゾ

フェノン系紫外線吸収剤を1.5重量%加えてポリウレタン含浸液を調製した。
ついで目付が150g/m²である以外は比較例1と同様にして得られた極細短
繊維不織布をこのポリウレタン含浸液に浸漬し、絞りロールにてポリウレタンの
固形分が繊維重量に対し60%となるように含浸液の付き量を調節した後、DM
F水溶液中でポリウレタンを凝固せしめた。しかる後、85℃の熱水でDMFを
除去した後、100℃にて乾燥した。ついで実施例6と同様に染色した後、サンドペーパーによる起毛処理を行って皮革様シート状物を得た。得られた物はゴム
感覚が強く、天然皮革に類似した充実感はなかった。得られた皮革様シート状物
の物性を表2に示した。

[0083]

#### 比較例6

比較例1で得た極細短繊維不織布を染色することなくサンドペーパーにて起毛 処理を行って白色の皮革様シート状物を得た。得られた物はほぼ極細短繊維不織 布と同様の物性であったが、耐摩耗性に劣るものであった。この結果を表2に示 した。

[0084]



12	10%モジュラス (N/cm)	m n	1 2 1 1 1 7 9 9 6			
9 H		タテ	2 9 3 0 2 9 1 1 1 1 1 1			
1 8	引き毀き強力 (N)	E II	6.0 6.5 1.4.6 6.5 6.5 2.3.4			
1		タデ	8. 6 9. 4 1 9. 3 1 3. 2 8. 9 2 2. 8 2 3. 1			
	引張強力 (N/cm)	m	1 0 2 1 0 9 1 2 2 1 0 0 1 0 0 9 9 9 0			
		タテ				
	鐵維見掛け密度 (ゥ/cm³)		0.334 0.337 0.370 0.343 0.309 0.274 0.265			
	目付(《人加》)		2 1 0 2 1 2 3 0 0 1 9 9 1 9 0 1 9 8			
			無無無無知知 超極超超 多 と と の の の の の の の の の の の の の の の の の			

[0085]



- -	・ナンケール	毛玉(個)	3 1 1 8
1	マーナノ	減量(mg)	3 1 2 2
	き強力 ()	ПE	14.1 11.3 6.0 22.7
	で を を を の の の の の の の の の の の の の	タテ	19.1 14.1 8.5 23.0
	強力 c m)	E	1 3 0 1 0 5 6 2 8 2
	引張()/()/()/()/()/()/()/()/()/()/()/()/()/(	タテ	1 4 3 1 1 9 7 0 1 0 1
	繊維見掛け密度 (g/cm³)		0.340 0.592 0.210 0.255
	目付(8/m²)		2 5 0 2 4 2 2 4 0 1 9 5
			無

## [0086]

## 【発明の効果】

本発明によれば、特に皮革様シート状物の基布に好適な、強度物性に優れた極 細短繊維不織布を提供することが出来る。また、ポリウレタン付与量を大きく低減できる皮革様シート状物を提供できる。

## [0087]

さらに、本発明によれば、靴、家具、衣料等に用いることができる充実感に優れた皮革用シート状物を得ることが出来る。

# 【書類名】要約書

## 【要約】

【課題】皮革様シートに好適な極細短繊維不織布および充実感に優れた皮革様シート状物を提供する。

【解決手段】単繊維繊度 0.0001~0.5 デシテックス、繊維長が 10 cm以下の短繊維を含み、目付が 100~500g/m²、繊維見掛け密度が 0.28~0.7g/cm³、引張強力が 75 N/cm以上、引き裂き強力が 3~50 Nであることを特徴とする極細短繊維不織布。

【選択図】なし

特願2003-198962

出願人履歷情報

識別番号

[000003159]

1. 変更年月日

2002年10月25日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

氏 名

東レ株式会社